

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-138071

(43)Date of publication of application : 16.05.2000

(51)Int.Cl.

H01M 10/40
// C07C 69/96

(21)Application number : 11-055210

(71)Applicant : UBE IND LTD

(22)Date of filing : 03.03.1999

(72)Inventor : HAMAMOTO SHUNICHI

UEKI AKIRA

ABE KOJI

TAKAI TSUTOMU

(30)Priority

Priority number : 10241388 Priority date : 27.08.1998 Priority country : JP

(54) NONAQUEOUS ELECTROLYTE, AND LITHIUM SECONDARY BATTERY USING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a secondary battery having excellent electric capacity, a cycle characteristic, and a storage characteristic, by adding cyclic carbonate, chain carbonate, and vinylene carbonate whose chlorine content is a specific ppm or less to an electrolyte solution produced by solving an electrolyte into a nonaqueous solvent.

SOLUTION: This nonaqueous electrolyte contains cyclic carbonate, chain carbonate, and vinylene carbonate whose chlorine contents is not more than 100 ppm. This is preferably used together with a positive electrode and a graphite negative electrode whose crystalline surface interval (d002) is not more than 0.34 nm. As the cyclic carbonate, ethylene carbonate or propylene carbonate is used, and as the chain carbonate, dimethyl carbonate, or methyl ethyl carbonate is used. The ratio of the cyclic carbonate to the chain carbonate is 2:8-6:4 in volume ratio, and a high purity vinylene carbonate content is preferably 0.01 wt.% to 10 wt.% in nonaqueous solvent.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 08.08.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3438636

[Date of registration] 13.06.2003

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-138071

(P2000-138071A)

(43)公開日 平成12年5月16日(2000.5.16)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード(参考)
H 0 1 M 10/40		H 0 1 M 10/40	A 4 H 0 0 6
// C 0 7 C 69/96		C 0 7 C 69/96	Z 5 H 0 2 9

審査請求 未請求 請求項の数2 O L (全7頁)

(21)出願番号	特願平11-55210	(71)出願人	000000206 宇部興産株式会社 山口県宇部市西本町1丁目12番32号
(22)出願日	平成11年3月3日(1999.3.3)	(72)発明者	浜本 俊一 山口県宇部市大字小串1978番地の5 宇部 興産株式会社宇部研究所内
(31)優先権主張番号	特願平10-241388	(72)発明者	植木 明 山口県宇部市大字小串1978番地の5 宇部 興産株式会社宇部研究所内
(32)優先日	平成10年8月27日(1998.8.27)	(72)発明者	安部 浩司 山口県宇部市大字小串1978番地の5 宇部 興産株式会社宇部研究所内
(33)優先権主張国	日本 (J P)		

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 非水電解液およびそれを用いたリチウム二次電池

(57)【要約】

【課題】 リチウム電池の電気容量やサイクル特性並びに保存特性に優れたリチウム二次電池を提供することができる電解液、およびそれを用いたリチウム二次電池を提供するものである。

【解決手段】 非水溶媒に電解質が溶解されている電解液において、環状カーボネート、鎖状カーボネートおよび塩素含有量が100ppm以下のビニレンカーボネートが含有されていることを特徴とする非水電解液、およびそれを用いたリチウム二次電池に関する。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 非水溶媒に電解質が溶解されている電解液において、環状カーボネート、鎖状カーボネートおよび塩素含有量が100ppm以下のビニレンカーボネートが含有されていることを特徴とする非水電解液。

【請求項2】 正極、結晶面間隔(d₀₀₂)が0.34nm以下のグラファイト負極および非水溶媒に電解質が溶解されている電解液からなるリチウム二次電池において、該電解液として環状カーボネート、鎖状カーボネートおよび塩素含有量が100ppm以下のビニレンカーボネートが含有されていることを特徴とする非水電解液を用いることを特徴とするリチウム二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、非水電解液とこれを用いたリチウム二次電池に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、パーソナルコンピュータや携帯電話、カメラ一体型ビデオカメラなどの小型電子機器の普及が目覚ましく、これらの駆動用電源として小型、軽量でかつ高容量の二次電池が強く求められている。これらの観点からコバルト酸リチウムやニッケル酸リチウム、マンガン酸リチウムなどの複合酸化物を正極活物質とし、リチウムイオンのドーブ・脱ドーブが可能な炭素材料を負極活物質および非水溶媒にリチウム塩を溶解させた非水電解液からなるリチウム二次電池が好適とされ、さらなる改良を目指して研究開発が活発に進められている。

【0003】リチウムイオンのドーブ・脱ドーブが可能な炭素材料の中でも黒鉛は、(1)電気容量が大きい、(2)電位の平坦性が高い、などの特徴を持つためリチウム二次電池用負極活物質として最適な化合物の一つであり多用されている。

【0004】しかしながら、黒鉛系材料を負極活物質として用いたリチウム二次電池では、エチレンカーボネート(EC)やプロピレンカーボネート(PC)、ブチレンカーボネート(BC)などの環状カーボネート類を電解液溶媒に使用すると、黒鉛系負極活物質によってこれらのカーボネート類が分解され、その際に炭素材料の剥離が起って、電気容量やサイクル特性、保存特性などの電池特性が低下する。特にPCを含む電解液ではこの現象が顕著に現れ、初回充電時にPCがグラファイト負極で分解され、充放電ができない。

【0005】黒鉛系負極活物質による電解液中の環状カーボネート類の分解および炭素材料の剥離を抑える方法として、種々の添加剤が提案されている。例えばJ. Electrochem. Soc., Vol.140, No.6, L101(1993)には、PCとECとをベースとする電解液にクラウンエーテル(12-クラウン-4)を添加することによって電解液の分解が抑制されることが提案されている。しかしながら

(2)

特開2000-138071

2

ら、この場合には高価なクラウンエーテルをかなり多量に加えなければ分解抑制効果が小さく、電池特性もいまだ十分ではなく実用上問題であった。また、特開平8-45545号公報には、ビニレンカーボネート(以下、VCという。)を添加することによって、PCまたはECをベースとした電解液の分解が抑えられることが記載されている。この方法によると、添加剤が充電時に負極で還元されて、グラファイト表面に不働体皮膜を形成し、これによってPCやECなどの他の溶媒の還元が抑制されると考えられている。しかしながら、これらの方法では初回のクーロン(充放電)効率は必ずしも高くない。例えば、充放電を繰り返すことによって電気容量は次第に低下し、満足なサイクル特性や保存安定性が得られない。

【0006】1997 Joint International Meeting of The Electrochemical Society, Inc. and International Society of Electrochemistry, Abstracts, P.153(1997)には、VC5vol%を含み、1M LiPF₆の電解質を含み、PC/EC/DMC(但し、DMCはジメチルカーボネートを表す。)の容量比が1/1/3の電解液からなり、グラファイト電極(作用極)/Li(対極)/Li(参照極)からなるセルを用いたボルタモグラム測定において、1Vに還元ピークが現れ、これが負極に不働体皮膜を形成して他の溶媒の還元を抑制することが報告されている。また、J. Electrochem. Soc., Vol. 140, No. 9, L161(1995)には電解液にクロロエチレンカーボネートを添加することによって、グラファイト電極表面でのPC分解が抑制されることが述べられている。これはクロロエチレンカーボネートの分解生成物が、グラファイト表面で不働体皮膜を形成することによると考えられているが、電解液の分解に対する抑制効果が必ずしも良好でない。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】上記のような方法により、環状カーボネートがグラファイトなどの高結晶性炭素負極での使用が可能になったとはいえ、まだ充分な電池特性になっていない。本発明は、上記課題を解決するものであり、リチウム電池の電気容量やサイクル特性並びに保存特性に優れたリチウム二次電池を提供することができる電解液、およびそれを用いたリチウム二次電池に関するものである。

【0008】

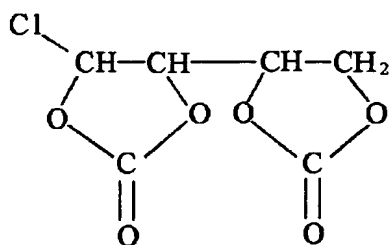
【課題を解決するための手段】本発明者らは、VCによるグラファイト電極表面での電解液の分解に対する抑制効果について鋭意研究を行い、従来のVC合成法で合成されたVCでは満足すべき電池特性が得られず、また電池特性にもばらつきが見られることが分かった。そして、さらに検討を重ねた結果、これら従来の方法により製造されたVCには、VC合成時に副生する有機塩素化合物がVC中に不純物としてかなり含まれており、これ

3

らの有機塩素化合物のVCへの混入を避けることができず、電池特性の低下や、電池特性のばらつきをもたらしていることを見出した。本発明は、非水溶媒に電解質が溶解されている電解液において、環状カーボネート、鎖状カーボネートおよび塩素含有量が100ppm以下のビニレンカーボネートが含有されていることを特徴とする非水電解液に関する。また、本発明は、正極、結晶面間隔(d_{002})が0.34nm以下のグラファイト負極および非水溶媒に電解質が溶解されている電解液からなるリチウム二次電池において、該電解液として環状カーボネート、鎖状カーボネートおよび塩素含有量が100ppm以下のビニレンカーボネートが含有されている電解液を用いることを特徴とするリチウム二次電池に関する。本発明によれば、塩素含有量が100ppm以下のビニレンカーボネート(VC)を電解液中に含有させることにより、優れた電池特性を有し、しかも電池特性にもばらつきのない電解液、およびそれを用いたリチウム二次電池を与えることができる。本発明における塩素量を低減することによる電池特性に及ぼす作用効果は明確ではないが、以下のように推定される。通常VCに少なくとも3000ppm程度含有されている下記化1～化3の化学式で示されるような有機塩素化合物が、VCや電解液組成物より高い還元電位を有しており、VCや電解液組成物に先立って負極のグラファイト表面で還元されて皮膜を形成し、VCや電解液の分解をある程度抑制する効果を有している。

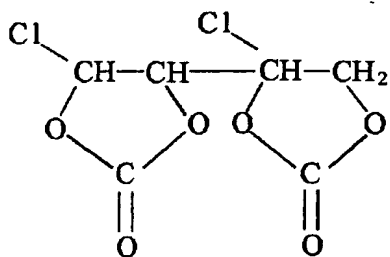
【0009】

【化1】



【0010】

【化2】

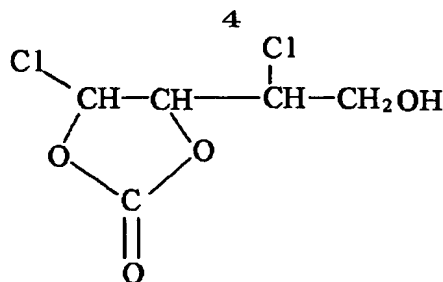


【0011】

【化3】

(3)

特開2000-138071



【0012】しかしながら、形成された皮膜は塩素を含んでおり、また皮膜が厚いために十分満足な効果を示さないものと推定される。すなわち、VC中に不純物として含まれる有機塩素化合物が、VCが持っている本来の性能を阻害して、十分な効果を与えないものと推定される。そこで、本発明者らはVCの合成法および精製法を鋭意検討した結果、塩素化合物の含有量が極めて少ない高純度のVCを製造する方法を見出した。すなわち、従来のVC合成法としては、J. Am. Chem. Soc., 75, 1263(1953)等にも記載されているように、ECの塩素化反応によりモノクロルエチレンカーボネートを合成し(第1工程)、これをエーテル系の低沸点溶媒中でアミンにより脱塩化水素化反応(第2工程)を行ってVCを製造する方法が知られている。この第2工程の溶媒をジブチルカーボネート(DBC)のようなエステル系の高沸点溶媒に代え、さらに蒸留または晶析で精製することによって、有機塩素化合物をほとんど含まない高純度VCを製造する方法を見出した。この高純度VCを添加剤とする電解液を用いたリチウム二次電池は、極めて優れた電気容量、サイクル特性および保存特性を有している。

【0013】

【発明の実施の形態】本発明の具体的な実施の形態を以下に説明する。本発明のリチウム二次電池用電解液において、前記高純度VC中の塩素含有量は100ppm以下、特に50ppm以下が好ましい。塩素含有量が多いと電池性能が低下する。そして前記非水溶媒中の高純度VCの含有量は0.01重量%以上10重量%以下が好ましく、特に0.1重量%以上5重量%以下が好ましい。高純度VCの量が過度に少ないとグラファイト負極で電解液の分解が起こり易く、過度に多いと電池特性が悪くなる。

【0014】環状カーボネートとしては、EC、PC、BCなどが挙げられ、これらは単独でもまたは2種類以上の混合物としても用いられる。鎖状カーボネートとしては、ジメチルカーボネート(DMC)、メチルエチルカーボネート(MEC)、ジエチルカーボネート(DEC)、メチルプロピルカーボネート(MPC)、メチルブチルカーボネート(MBC)などが挙げられ、これらは単独でもまたは2種類以上の混合物としても用いられる。そして環状カーボネートと鎖状カーボネートの割合は、容量比率で2:8～6:4が好適である。

【0015】本発明で使用される電解質としては、Li

5

PF₆、LiBF₄、LiClO₄、LiN(SO₂C
F₃)₂、LiN(SO₂C₂F₅)₂、LiC(SO₂C
F₃)₃などが挙げられる。これらの電解質は1種類で使
用してもよく、2種類以上組み合わせて使用してもよ
い。これらの電解質は、前記の非水溶媒に通常0.1～
3M、好ましくは0.5～1.5Mの濃度で溶解されて
使用される。本発明の電解液は、例えば、前記非水溶媒
の環状カーボネート、鎖状カーボネートおよび高純度V
Cを混合し、これに前記電解質を溶解することによって
得られる。

【0016】本発明の電解液は、リチウム二次電池の構
造部材として好適に使用される。二次電池を構成する電
解液以外の構成部材については、特に限定されず、従来
使用されている種々の構成部材が使用できる。例えば、
正極活物質としては、コバルト、ニッケル、マンガン、
クロム、バナジウムおよび鉄からなる群より選ばれる少
なくとも一種類の金属とリチウムとの複合金属酸化物が
使用される。このような複合金属酸化物としては、例え
ば、LiCoO₂、LiNiO₂、LiMn₂O₄などが挙
げられる。正極は、前記正極活物質をアセチレンブラッ
クやカーボンブラックなどの導電剤、およびポリフッ化
ビニリデン(PVDF)やポリテトラフルオロエチレン
(PTFE)などの結着剤、およびN-メチルピロリ
ドン溶剤などと混練して正極合剤とした後、この正極合剤
をアルミニウム箔やステンレス製ラス板などの集電体に
塗布し、50～250℃で乾燥し、次に圧縮成型して作
製される。負極活物質としては、結晶面間隔(d₀₀₂)
が0.34nm以下の天然または人造の黒鉛が好まし
い。負極は、前記黒鉛をPVDF、PTFE、エチレン
プロピレンジエンモノマー(EPDM)などの結着剤お
よびN-メチルピロリドン溶剤と混練して、負極合剤と
した後、この負極合剤を銅箔やステンレス製ラス板など
の集電体に塗布し、50～250℃で乾燥し、次に圧縮
成型して作製される。リチウム二次電池の構成は特に限
定されるものではなく、正極、負極、多孔膜セパレータ
および電解液を有するコイン電池や円筒型電池、角型電
池、積層型電池などが一例として挙げられる。

【0017】

【実施例】次に、実施例および比較例を挙げて、本発明
を具体的に説明するが、これらは、本発明を何ら限定す
るものではない。

【0018】使用したVC

後述の実施例1～3および比較例1～6において使用し
た3種類のVCの入手先、合成法および性状を次に示
す。

〔VCの入手先、合成法〕

(1) Aldrich製VC

Aldrich Chemical Company, Inc.社から試薬として市
販されているVCを使用した。以下、このVCを「Aldr
ich製VC」とする。

(4)

特開2000-138071

6

(2) 公知法によるVC合成

J. Am. Chem. Soc., 75, 1263(1953)およびJ. Am. Che
m. Soc., 77, 3789(1955)の方法に準じて合成した。す
なわち、前もって蒸留精製したEC600gに塩素ガス
を吹き込みながら紫外線照射下、65℃、24時間反応
を行い、反応後、減圧蒸留によってモノクロルエチレン
カーボネート560gを分取した。つぎにモノクロルエ
チレンカーボネート493gを乾燥ジエチルエーテル5
00ml中に溶解させ、これにトリエチルアミン440
10 gを還流下、6時間にわたって滴下し、さらに還流させ
ながら14時間攪拌を続けた。その後、固体のトリエチ
ルアミン塩酸塩を濾過し、エーテルとn-ヘキサン混合
溶媒で洗浄した。濾液を単蒸留して、溶媒と過剰のアミ
ンを留去した後、さらに30mmHgの減圧下で単蒸留
を行い、290gのVC留分を分取した。このVCをさ
らに30mmHgの減圧下で精密蒸留することによ
て、沸点73℃のVC104gを得た。以下、このVC
を「従来合成法VC」とする。

(3) 高純度VCの合成

モノクロルエチレンカーボネートの合成は前記(2)の
方法で合成した。得られたモノクロルエチレンカーボネ
ート494gをジブチルカーボネート500mlに溶解
させて、2リットルの反応器に仕込み、これにトリエチ
ルアミン440gを50℃、6時間かけて滴下しながら
反応し、さらに14時間攪拌を続けた。このあと反応液
を室温まで冷却して、トリエチルアミン塩酸塩を濾過
し、DBCで十分に洗浄した。得られた濾液2100g
を30mmHgの減圧下で単蒸留を行い、過剰のトリエ
チルアミンを留去した後、390gのVC留分を分取し
た。このVCをシリカゲルカラムで処理した後、30m
mHgの減圧下で精密蒸留を行うことによって不純物の
極めて少ない沸点73℃のVC195gを得た。このよ
うにして得られたVCを「高純度VC」とする。

【0019】〔VCのガスクロマトグラフィー質量分析〕
Aldrich製VCおよび従来合成法VCのガスクロマトグ
ラフ分析では、少量ながら多種類の不純物が検出され、
ガスクロマトグラフィー質量分析を行った結果、VC合成
時に生成したと思われる前記化1および化2、化3と推
定される塩素化合物が含まれていることが認められた。
しかし、高純度VCには不純物はほとんど認められず、
化1および化2、化3と推定される塩素化合物も検出さ
れなかった。

【0020】〔VC中の塩素量〕VCを酸水素炎燃焼処
理して、気体を水に吸収させ、吸収液中の塩素イオンを
イオンクロマトグラフで測定し、結果を表1に示す。塩
素としてAldrich製VCには3200ppm、従来合成
法VCには3550ppmと多く含まれているが、高純
度VCには29ppmと極めて少ない。

【0021】

【表1】

(5)

特開2000-138071

7

	塩素量
Aldrich製VC	3200ppm
従来合成法VC	3550ppm
高純度VC	29ppm

【0022】実施例1

【電解液の調製】PCとDMCの容量比1：2の混合溶媒に、高純度VCを2重量%となるように非水溶媒を調製し、これにLiPF₆を1Mの濃度になるように溶解して電解液を調製した。

【リチウム二次電池の作製および電池特性の測定】LiCoO₂（正極活物質）を80重量%、アセチレンブラック（導電剤）を10重量%、ポリフッ化ビニリデン

（結着剤）を10重量%の割合で混合し、これをN-メチルピロリドンで希釈して正極合剤を調製した。この合剤をアルミニウム箔集電体に塗布、乾燥、圧縮成型して正極とした。一方、天然黒鉛（d₀₀₂=0.3354）90重量%とポリフッ化ビニリデン（結着剤）10重量%とを混合し、これをN-メチルピロリドンで希釈して負極合剤を調製した。この合剤を銅箔集電体に塗布、乾燥、圧縮成型して負極とした。正極と負極の比率は、ほぼ同じ電気容量となるようにした。これらの正極および負極、ポリプロピレン微多孔性フィルムからなるセパレータ、電解液から構成したコイン型電池（直径20mm、厚さ3.2mm）を作製し、室温（25℃）において、0.8mAの定電流、定電圧で電圧4.2Vまで5

	電解液溶媒 (容積比)	VC	クーロン効率 (%)
実施例1	PC/DMC=1/2	高純度VC(2重量%)	78
比較例1	PC/DMC=1/2	なし	充放電不可
比較例2	PC/DMC=1/2	Aldrich製VC(2重量%)	73
比較例3	PC/DMC=1/2	従来合成法VC(2重量%)	74

【0028】図3に、実施例1および比較例2、比較例3のサイクル特性を、縦軸に放電容量（mAh）、横軸にサイクル数をとって示す。

【0029】図3から分かるようにAldrich製VCを添加した比較例2および従来合成法VCを添加した比較例3にくらべて、高純度VCを添加した実施例1では良好なサイクル特性を維持している。

【0030】実施例2

PCとDMCの容量比1：2の混合溶媒の代わりに、ECとDMCの容量比1：1の混合溶媒を用いた以外は実施例1と同様に電池を作製して充放電試験を行った。図4に初回の充放電曲線を示す。

【0031】比較例4

VCを用いないほかは実施例2と同様に電池を作製して充放電試験を行った。図5に初回の充放電曲線を示す。

【0032】比較例5

8

時間充電後、0.8mAの定電流で電圧2.7Vまで放電を行った。図1に初回の充放電特性を、縦軸に電池電圧（V）を、横軸に容量（mAh/g炭素）をとってグラフに示す。さらに充放電を繰り返し放電容量のサイクル変化も調べた。

【0023】比較例1

VCを添加しなかったほかは実施例1と同様に電池を作製して充放電試験した。しかし、初回充電時にPCの分解が起こって所定電圧に達せず、放電はできなかった。

10 充放電後に電池を解体した結果、負極のグラファイトが剥離していた。

【0024】比較例2

高純度VCの代わりにAldrich製VCを用いたほかは実施例1と同様に電池を作製して充放電試験を行った。初回充放電特性を図2に示す。

【0025】比較例3

高純度VCの代わりに従来合成法VCを用いたほかは実施例1と同様に電池を作製して充放電試験を行った。

20 【0026】実施例1および比較例2～3の初回クーロン効率を表2に示す。これから明らかなように、高純度VCを用いることによって良好なクーロン効率を得られる。

【0027】

【表2】

高純度VCの代わりにAldrich製VCを用いたほかは実施例2と同様に電池を作製して充放電試験を行った。

【0033】比較例6

高純度VCの代わりに従来合成法VCを用いた以外は実施例2と同様に電池を作製して充放電試験を行った。図6に初回の充放電曲線を示す。

【0034】実施例3

40 PCとDMCの容量比1：1の代わりに、PC、ECおよびDMCの容量比1：1：2とした以外は実施例1と同様に電池を作製して充放電試験を行った。

【0035】実施例2～3および比較例4～6の初回クーロン効率を表3に示す。これから明らかなように、高純度VCを用いることによって良好なクーロン効率を得られる。

【0036】

【表3】

9	電解液溶媒 (容積比)	VC	10 クーロン効率 (%)
実施例2	EC/DMC=1/1	高純度VC(2重量%)	79
比較例4	EC/DMC=1/1	なし	72
比較例5	EC/DMC=1/1	Aldrich製VC(2重量%)	75
比較例6	EC/DMC=1/1	従来合成法VC(2重量%)	74
実施例3	PC/EC/DMC=1/1/2	高純度VC(2重量%)	80

【0037】図7に、実施例2および比較例4、比較例5、比較例6のサイクル特性を、縦軸に放電容量(mAh)、横軸にサイクル数をとって示す。

【0038】図7から分かるようにVCを添加しない比較例4およびAldrich製VCを添加した比較例5の、従来合成法VCを添加した比較例6にくらべて、高純度VCを添加した実施例2では良好なサイクル特性を維持している。

【0039】図8に、実施例3のサイクル特性を、縦軸

に放電容量(mAh)、横軸にサイクル数をとって示すが、良好なサイクル特性を維持している。

【0040】実施例4～6

10 電解液溶媒の容量比を表4記載のようにかえた以外は実施例1と同様に電池を作製して充放電試験を行った。初回のクーロン効率を表4に示す。また、実施例1と同様に良好なサイクル特性を有していることが判った。

【0041】

【表4】

	電解液溶媒 (容積比)	VC	クーロン 効率(%)
実施例4	PC/EC/MEC=5/30/65	高純度VC (2重量%)	81
実施例5	PC/EC/DEC=5/30/65	高純度VC (2重量%)	80
実施例6	PC/EC/DEC/DMC=5/30/30/35	高純度VC (2重量%)	81

【0042】

【発明の効果】以上の説明からも明らかなように、本発明の非水電解液およびそれを用いたリチウム二次電池は、非水溶媒に高純度VCを含有しているの、負極活物質としてグラファイトを用いることが可能であり、しかもクーロン効率にみられるように大きな電気容量が得られる。さらに良好なサイクル特性が得られる。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1の充放電特性を示す図である。

【図2】比較例2の充放電特性を示す図である。

【図3】実施例1、比較例2および比較例3のサイクル特性を示す図である。

【図4】実施例2の充放電特性を示す図である。

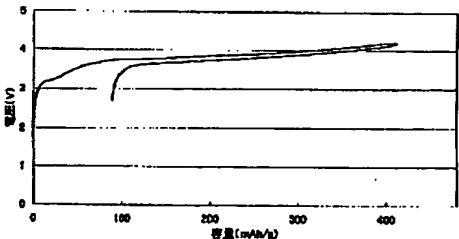
【図5】比較例4の充放電特性を示す図である。

30 【図6】比較例6の充放電特性を示す図である。

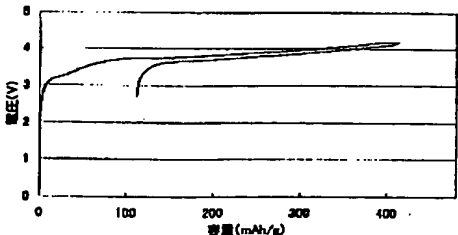
【図7】実施例2、比較例4、比較例5および比較例6のサイクル特性を示す図である。

【図8】実施例3の充放電特性を示す図である。

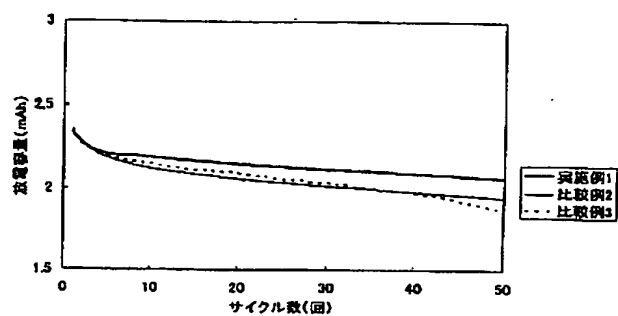
【図1】



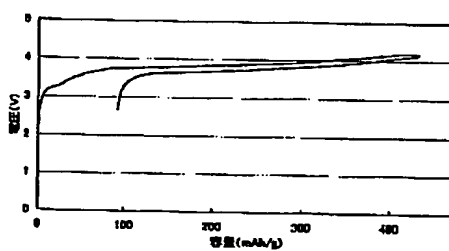
【図2】



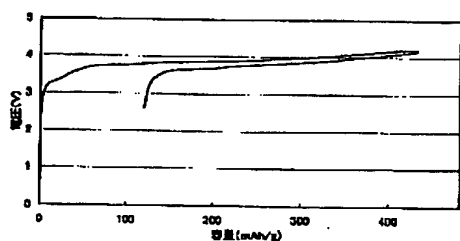
【図3】



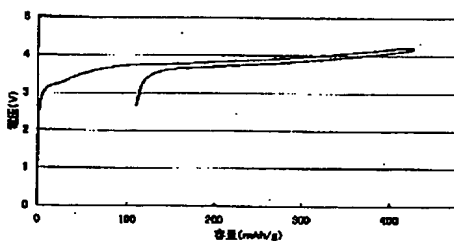
【図4】



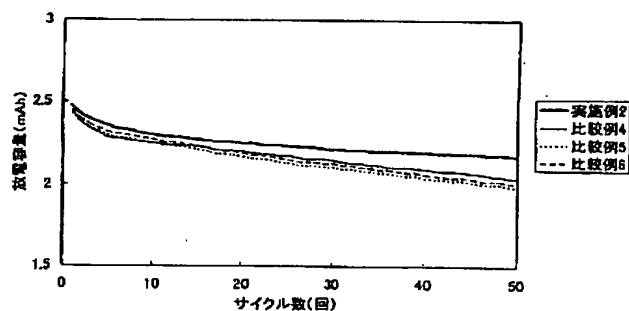
【図5】



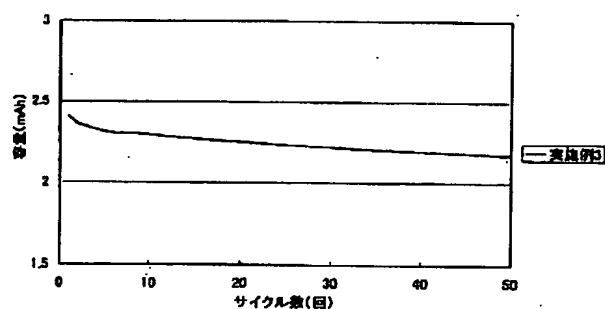
【図6】



【図7】



【図8】



フロントページの続き

(72)発明者 高井 勉
山口県宇部市大字小串1978番地の5 宇部
興産株式会社宇部研究所内

Fターム(参考) 4H006 AA03 AB78 AB80
5H029 AJ03 AJ05 AK03 AL07 AM03
AM07 BJ02 BJ03 DJ09 HJ10
HJ13